



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 49 119 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:

B 01 D 53/86

B 01 D 53/94

F 01 N 3/08

(71) Anmelder:

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

Boegner, Walter, Dipl.-Ing., 71686 Remseck, DE;
Günther, Josef, Dipl.-Ing., 71563 Affalterbach, DE;
Voigtländer, Dirk, Dr.-Ing., 70825
Korntal-Münchingen, DE; Wenninger, Günter,
Dipl.-Ing., 70599 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Abgasreinigungsanlage mit Schwefelfalle

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungseinrichtung mit vorgegebener Soll-Lebensdauer und/oder vorgegebenen Wartungsintervallen, wobei die Abgasreinigungsanlage einen Stickoxid-Speicherkatalysator und eine diesem vorgeschaltete Schwefelfalle aufweist.

Erfundungsgemäß ist die Schwefelspeicherkapazität der Schwefelfalle in Abhängigkeit von einer angenommenen Schwefelrate im zu reinigenden Abgas und der vorgegebenen Soll-Lebensdauer oder Wartungsintervalle der Verbrennungseinrichtung mindestens so groß gewählt wie die während der Soll-Lebensdauer oder eines Wartungsintervalls der Verbrennungseinrichtung gemäß der angenommenen Schwefelrate anfallende Schwefelmenge.

Verwendung z. B. in Automobilen.

DE 100 49 119 A 1

DE 100 49 119 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator und einer diesem vorgesetzten Schwefelfalle zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungseinrichtung, für die eine Soll-Lebensdauer und/oder Wartungsintervalle vorgegeben sind. Speziell kann die Verbrennungseinrichtung ein Kraftfahrzeug mit Verbrennungsmotor sein, wobei für solche Kraftfahrzeuge üblicherweise bestimmte Wartungsintervalle vorgesehen sind, in denen sie in einer Werkstatt routinemäßig gewartet werden. Außerdem sind z. B. Automobile und vor allem deren Motoren typischerweise auf eine gewisse normale Lebensdauer bzw. Laufzeit, d. h. auf eine gewisse Soll-Lebensdauer ausgelegt, z. B. in der Größenordnung von 200.000 km.

[0002] Abgasreinigungsanlagen dieser Art sind insbesondere zur Reinigung des Abgases von Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verschiedentlich bekannt, speziell für primär mager betriebene Verbrennungsmotoren. Der Stickoxid-Speicherkatalysator dient dazu, im Magerbetrieb Stickoxide zwischenzuspeichern, meist durch Adsorption in Nitratform. Von Zeit zu Zeit wird er in kurzen Desorptionsphasen regeneriert, in denen die zwischengespeicherten Stickoxide wieder freigesetzt werden, wozu geeignete Desorptionsparameter eingestellt werden, z. B. eine erhöhte Temperatur und/oder eine fette Abgaszusammensetzung.

[0003] Bei der Verwendung von schwefelhaltigem Kraftstoff enthält das Abgas Schwefeldioxid, das vom Katalysatormaterial des Stickoxid-Speicherkatalysators, üblicherweise z. B. Barium, unter Bildung eines stabilen Sulfates aufgenommen wird, was die Stickoxidspeicherfähigkeit entsprechend reduziert. Zwar könnte der Stickoxid-Speicherkatalysator durch periodisches Desulfatisieren wieder von eingelagertem Schwefel befreit werden, die dazu erforderlichen, erhöhten Katalysatortemperaturen und die notwendige fette Abgaszusammensetzung lässt sich jedoch z. B. bei Dieselmotoren nicht immer oder nur mit relativ hohem Aufwand bedarfsgerecht erzeugen. Eine unvollständige oder nicht optimale Sulfatregeneration kann die Katalysatorwirksamkeit weiter verschlechtern. Um diese sogenannte Schwefel- oder Sulfatvergiftung des Stickoxid-Speicherkatalysators zu vermeiden, ist es daher bekannt, ihm die Schwefelfalle, auch SO_x-Falle bezeichnet, vorzuschalten, sei es als separate Baueinheit oder integriert in einen gemeinsamen Katalysatorkörper. Derartige Abgasreinigungsanlagen und typischerweise für den Stickoxid-Speicherkatalysator und die Schwefelfalle verwendete Katalysatormaterialien sind z. B. in den Offenlegungsschriften DE 198 13 654 A1 und EP 0 905 354 A2 angegeben.

[0004] Herkömmlicherweise sind bei den bekannten gattungsgemäßen Abgasreinigungsanlagen von Zeit zu Zeit Desulfatisierungsphasen vorgesehen, in denen der in der Schwefelfalle typischerweise als Sulfat zwischengespeicherte Schwefel wieder freigesetzt und geeignet umgesetzt wird, ohne den Stickoxid-Speicherkatalysator zu schädigen. Dazu werden geeignete, bekannte Desulfatisierungsparameter gewählt, die unter anderem eine ausreichende Temperaturanhebung und eine fette Abgaszusammensetzung über einen ausreichend langen Zeitraum beinhalten, um den stabiler als die Stickoxide gebundenen Schwefel zu desorbieren. Die Desulfatisierungsphasen erfolgen naturgemäß seltener als die Desorptionsphasen zur Stickoxidfreisetzung im Stickoxid-Speicherkatalysator, jedoch herkömmlicherweise in Zeiträumen, die nicht größer als im Bereich bis zu einigen Betriebsstunden oder wenigen Tausend Kilometern Laufleistung bei Kraftfahrzeugen liegen und damit deutlich kleiner sind als typische Wartungsintervalle und die normale

(Soll-)Lebensdauer der Verbrennungseinrichtung bzw. des Kraftfahrzeugs.

[0005] Die Schwefelfreisetzung bei der Desulfatisierung der Schwefelfalle ist mit der Problematik behaftet, dass unerwünschte Schwefelverbindungen, wie SO₂ und H₂S, entstehen können und dass der freigesetzte Schwefel auch bei günstiger Verfahrensführung teilweise vom Stickoxid-Speicherkatalysator aufgenommen werden kann, wenn der Abgasstrom aus der Schwefelfalle auch während der Desulfatisierung über den Stickoxid-Speicherkatalysator geleitet wird.

[0006] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art zugrunde, bei der eine Schwefelvergiftung des Stickoxid-Speicherkatalysators mit relativ geringem Aufwand zuverlässig vermieden wird.

[0007] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei dieser Abgasreinigungsanlage ist

20 die Schwefelspeicherkapazität der Schwefelfalle in spezieller Weise festgelegt, und zwar abgestimmt auf die normale Lebensdauer der Verbrennungseinrichtung, deren Abgas gereinigt werden soll, oder auf für selbige vorgegebene Wartungsintervalle. Genauer gesagt besitzt die Schwefelfalle

25 eine Schwefelspeicherkapazität, die mindestens so groß ist wie die Schwefelmenge, die während der Soll-Lebensdauer oder innerhalb eines Wartungsintervalls, d. h. zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wartungen, insgesamt beim Betrieb der Verbrennungseinrichtung voraussichtlich anfällt,

30 wenn ein Kraftstoff verwendet wird, der zu einer gewissen, angenommenen SO_x-Rate im zu reinigenden Abgas führt.

[0008] Durch diese spezielle Auslegung der Schwefelfalle entfällt jegliche Notwendigkeit, im normalen Betrieb der Verbrennungseinrichtung während deren normaler Lebens-

35 dauer oder zwischen Wartungsvorgängen Desulfatisierungsvorgänge für die Schwefelfalle durchführen zu müssen. Bei einer Abstimmung auf die Wartungsintervalle der Verbrennungseinrichtung genügt ein eventueller Austausch oder eine Desulfatisierung der Schwefelfalle bei der jeweiligen

40 Wartung. Bei einer Auslegung als Lebensdauer-Schwefelfalle kann letztere über die ganze normale Betriebslebensdauer der Verbrennungseinrichtung hinweg ohne Desulfatisierung beibehalten werden. Eine Schwefelvergiftung des Stickoxid-Speicherkatalysators im Normalbetrieb wird

45 durch die vorgeschaltete Schwefelfalle verhindert, und durch den Wegfall von Desulfatisierungsprozessen besteht keine Gefahr, dass während eines solchen Desulfatisierungsvorgangs eine Schwefelvergiftung des Stickoxid-Speicherkatalysators auftritt oder unerwünschte Schwefelkomponenten mit dem Abgas an die Umwelt gelangen.

[0009] In einer Ausgestaltung der Erfindung nach Anspruch 2 beinhaltet die Schwefelfalle als Schwefelspeichermaterial ausschließlich leichte, stabile Sulfate bildende Erdalkali- oder Alkalimetalle. Dies können in weiterer Ausgestaltung der Erfindung gemäß Anspruch 3 insbesondere Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium und Gemische hiervon sein.

[0010] Eine nach Anspruch 4 weitergebildete Abgasreinigungsanlage ist speziell für die Verwendung in einem Kraftfahrzeug mit einem Verbrennungsmotor ausgelegt, der mit schwefelhaltigem Kraftstoff betrieben wird.

[0011] Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen veranschaulicht und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

[0012] Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors mit zugehöriger Abgasreinigungsanlage und

[0013] Fig. 2 Diagramme zur Ermittlung der Katalysator-

menge für eine in der Abgasreinigungsanlage von Fig. 1 verwendete Schwefelfalle in Abhängigkeit vom Kraftstoff-Schwefelgehalt und der Fahrzeuglaufleistung.

[0014] Fig. 1 zeigt lediglich schematisch einen z. B. in einem Automobil als Antriebsmotor verwendbaren Verbrennungsmotor 1, z. B. einen Dieselmotor, mit zugehöriger Abgasreinigungsanlage, von der nur die hier interessierenden Komponenten gezeigt sind, nämlich ein Stickoxid(NO_x)-Speicherkatalysator 2 und eine diesem im Abgasstrang 4 des Verbrennungsmotors 1 vorgeschaltete Schwefel- bzw. SO_x -Falle 3.

[0015] Die SO_x -Falle 3 vermeidet eine Schwefelvergiftung und eine daraus resultierende Deaktivierung des NO_x -Speicherkatalysators 2, wobei sie sich durch eine vergleichsweise hohe Schwefelspeicherkapazität bzw. Schwefelaufnahmekapazität auszeichnet. Speziell ist die Schwefelaufnahmekapazität so groß gewählt, dass die im Abgas des Verbrennungsmotors 1 bei Verwendung üblicher, schwefelhaltiger Kraftstoffe insgesamt über eine zu erwartende, angenommene Gesamtaufzeit des damit ausgerüsteten Kraftfahrzeugs hinweg anfallende Schwefelmenge in der Schwefelfalle gebunden wird, d. h. die Schwefelaufnahmekapazität ist mindestens so groß gewählt wie die gesamte, über die Fahrzeuglaufzeit zu erwartende Emissionsmenge an Schwefel im Abgas. Dies realisiert dann eine Lebensdauer-Schwefelfalle, die zum einen während der typischen Lebensdauer des Fahrzeugs nicht ausgetauscht zu werden braucht und zum anderen während dieser Gesamtbetriebszeit keinerlei Desulfatisierung erfordert.

[0016] Alternativ kann vorgesehen sein, die Schwefelaufnahmekapazität der Schwefelfalle 3 abgestimmt auf ein vorgegebenes, ausreichend langes Wartungsintervall von bevorzugt 30.000 km oder mehr auszulegen. In diesem Fall sind über die Lebensdauer des Fahrzeugs hinweg nur relativ wenige Regenerations- oder Austauschvorgänge der Schwefelfalle in Abständen dieser vorgegebenen Wartungsintervalle erforderlich, hingegen wiederum keinerlei Desulfatisierungsvorgänge im normalen Fahrzeugbetrieb.

[0017] Um das hierfür geforderte Schwefelspeichervermögen zu erzielen, werden als Schwefelspeichermaterial für die SO_x -Falle ausschließlich Verbindungen der leichteren Erdalkali- und Alkalimetalle, die ausreichend stabile Sulfate bilden, eingesetzt, wie Carbonate oder Oxide von Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Natrium (Na) und Kalium (K) mit den Molmassen 24,3, 40, 23 bzw. 39,1. Diese Elemente besitzen eine vergleichsweise geringe Molmasse und eine relativ hohe Schwefelaffinität. Das Sulfat des Kaliums besitzt eine besonders hohe chemische und thermische Stabilität, so dass Kalium eine bevorzugte Schwefelspeicherkomponente für die SO_x -Falle darstellt.

[0018] Die Schwefelaufnahmekapazität von je 100 g der genannten Elemente Mg, Ca, Na und K beträgt bezogen auf das zugehörige Sulfat 131,7 g, 80 g, 69,6 g bzw. 40,9 g. Bei einem typischen angenommenen Schwefelgehalt von 10 ppm in üblichen Kraftstoffen ist die entsprechende Schwefelmenge in 13.170 kg, 8.000 kg, 6.960 kg bzw. 4.090 kg Kraftstoff enthalten. Unter der Annahme einer typischen Kraftstoffdichte von 0,75 kg/l und eines typischen Kraftstoffverbrauchs von 81 je 100 km kann somit die SO_x -Falle 3, wenn sie 100 g an Mg, Ca, Na bzw. K enthält, den nachgeschalteten NO_x -Speicherkatalysator während einer Fahrstrecke von ca. 220.000 km, 133.000 km, 116.000 km bzw. 68.200 km vor emittiertem Schwefel schützen. Dies zeigt, dass die oben genannte Auslegung der SO_x -Falle 3 auf eine für die Gesamtaufzeit des Fahrzeugs oder für wenigstens ein relativ langes Wartungsintervall von 30.000 km oder mehr ausreichende Schwefelaufnahmekapazität ohne weiteres realistisch ist und kein zu großes Bauvolumen der

SO_x -Falle zur Folge hat.

[0019] Im NO_x -Speicherkatalysator 2 wird ein geeignetes, herkömmliches NO_x -Speichermaterial vorgeschen, z. B. Barium. Unter den oben genannten Annahmen wäre ohne die SO_x -Falle 3 das Barium-Speichermaterial mit seiner Molmasse von 137,3 nach spätestens 39.000 km Fahrstrecke durch Sulfatbildung vollständig deaktiviert. Da erfahrungsgemäß nur ein relativ geringer Anteil des NO_x -Speichermaterials Barium tatsächlich für die NO_x -Speicherung genutzt werden kann, würde bereits viel früher eine inakzeptable Schwefelvergiftung des NO_x -Speicherkatalysators 2 auftreten.

[0020] Es versteht sich aus den obigen Darlegungen anhand eines konkreten Zahlenbeispiels, dass die Schwefelaufnahmekapazität der SO_x -Falle 3 an den jeweiligen Einsatzfall angepasst in Abhängigkeit vom anzunehmenden Schwefelgehalt des verwendeten Kraftstoffs und vom mittleren Kraftstoffverbrauch des Verbrennungsmotors 1 so festgelegt wird, dass die SO_x -Falle 3 den anfallenden Schwefel über die gewünschte, vergleichsweise lange Dauer einer Lebensdauer- oder Wartungsintervall-Laufzeit des Fahrzeugs von 30.000 km oder mehr aufnehmen kann.

[0021] Beispielhaft sind in Fig. 2 in vier untereinanderliegenden Diagrammen die Materialmengen an Mg, Ca, Na bzw. K in Abhängigkeit von der erreichbaren Fahrzeuglaufleistung für je drei verschiedene Kraftstoff-Schwefelgehalte von 10 ppm, 20 ppm bzw. 50 ppm aufgetragen. Als Berechnungsbasis wurde eine Kraftstoffdichte von 0,75 kg/l und ein Kraftstoffverbrauch von 81 je 100 km zugrundegelegt. Anhand der Diagramme kann dann ermittelt werden, welche Menge an Mg, Ca, Na und/oder K für die SO_x -Falle 3 benötigt wird, wenn sie ohne erforderliche Desulfatisierung über eine vorgebbare Fahrzeuglaufleistung hinweg den anfallenden Schwefel aufnehmen soll. Es versteht sich, dass die in den Diagrammen gezeigten Kennlinien entsprechend zu modifizieren sind, wenn eine andere Kraftstoffdichte und/oder ein anderer Kraftstoffverbrauch für den betreffenden Verbrennungsmotor 1 gelten.

[0022] In jedem Fall wird durch Verwendung der erfahrungsgemäßen Abgasreinigungsanlage vermieden, dass Desulfatisierungsvorgänge für die SO_x -Falle im laufenden Betrieb des Verbrennungsmotors z. B. in Abständen weniger Betriebsstunden oder weniger 100 oder 1.000 Betriebskilometer des Fahrzeugs durchgeführt werden müssen. Es versteht sich außerdem, dass die erfahrungsgemäße Abgasreinigungsanlage nicht nur für Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen, sondern für beliebige andere Verbrennungseinrichtungen einsetzbar ist, bei denen schwefelhaltiges, von Stickoxiden zu reinigendes Abgas anfällt.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungseinrichtung (1) mit vorgegebener Soll-Lebensdauer und/oder vorgegebenen Wartungsintervallen, insbesondere eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors, mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator (2) und einer diesem vorgeschalteten Schwefelfalle (3), dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelspeicherkapazität der Schwefelfalle (3) in Abhängigkeit von einer angenommenen Schwefelrate im zu reinigenden Abgas und der vorgegebenen Soll-Lebensdauer oder Wartungsintervalle der Verbrennungseinrichtung (1) mindestens so groß gewählt ist wie die während der Soll-Lebensdauer oder eines Wartungsintervalls der Verbrennungseinrichtung gemäß der angenommenen Schwefelrate im zu reinigenden

Abgas anfallende Schwefelmenge.

2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelfalle (3) als Schwefelspeichermaterial nur leichte, stabile Sulfate bildende Erdalkali- oder Alkalimetalle beinhaltet.

5

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelfalle (3) als Schwefelspeichermaterial nur Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium oder ein Gemisch aus mehreren dieser Elementen beinhaltet.

10

4. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Verbrennungseinrichtung ein Kraftfahrzeug mit Verbrennungsmotor (1) ist und die Schwefelspeicherkapazität der Schwefelfalle (3) in Abhängigkeit von der zu erwartenden Schwefelrate im zu reinigenden Abgas bei Verwendung eines Kraftstoffs mit bestimmten Schwefelgehalt und in Abhängigkeit von einer vorgegebenen Soll-Lebensdauer oder vorgegebenen Wartungsintervallen des Kraftfahrzeugs mindestens so groß gewählt ist wie die während der Soll-Lebensdauer oder eines Wartungsintervalls des Kraftfahrzeugs gemäß der zu erwartenden Schwefelrate anfallende Schwefelmenge.

15

20

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

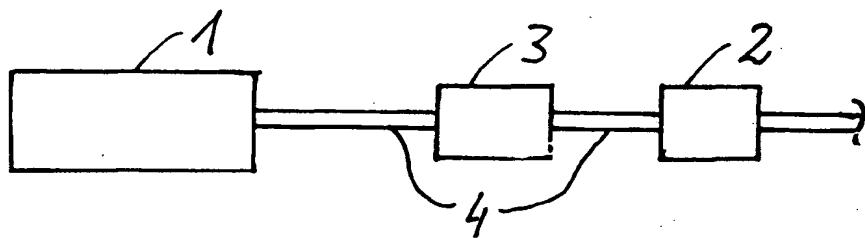


Fig. 1

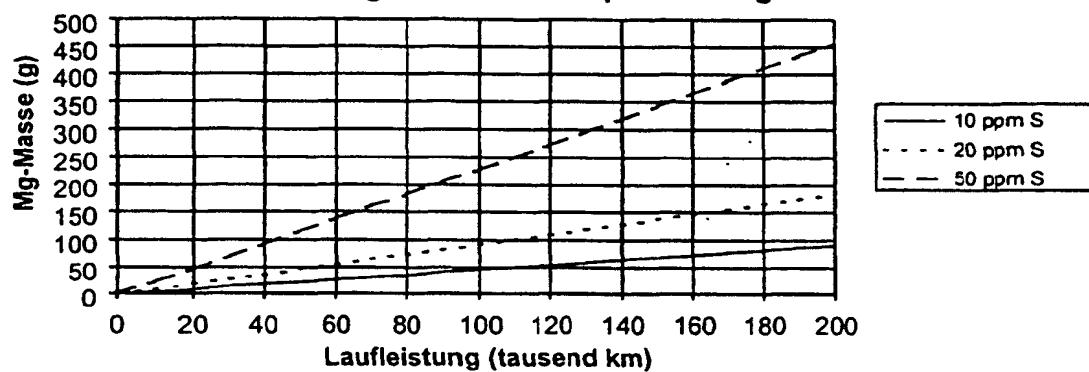
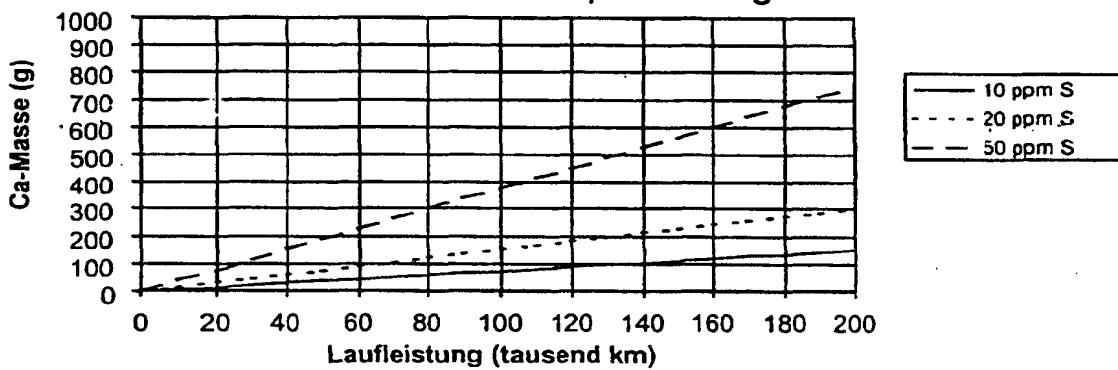
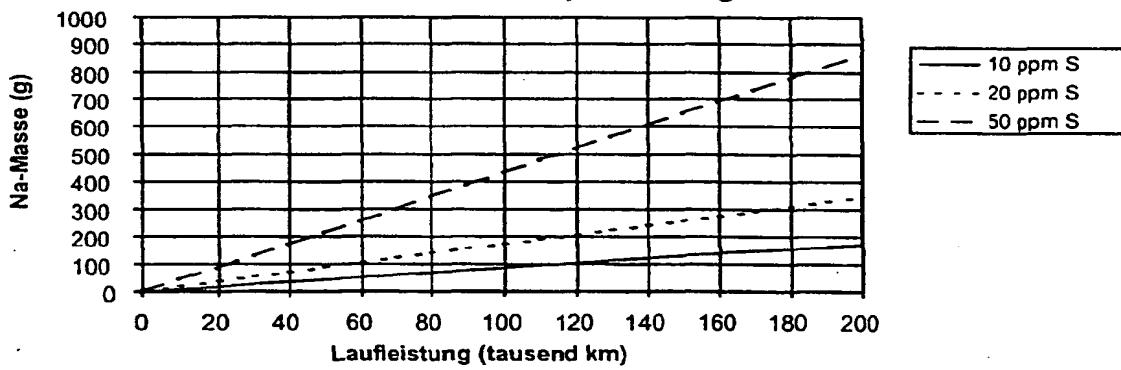
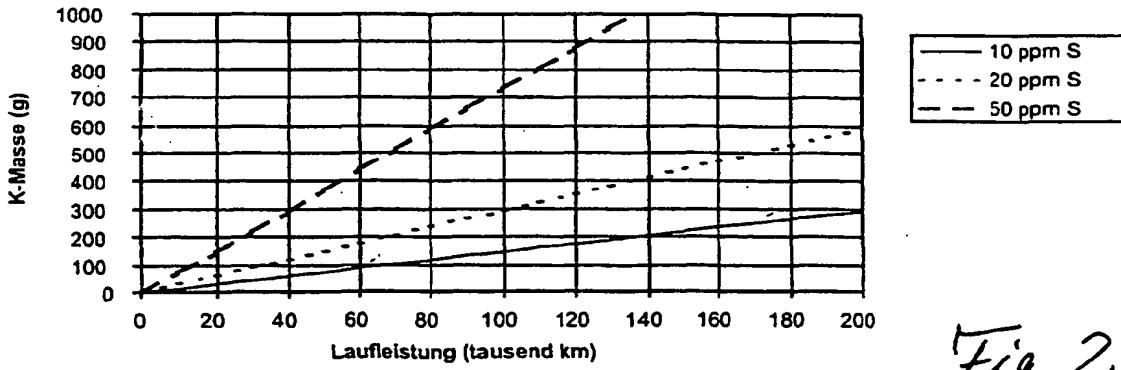
Mg-Masse für S-Speicherung**Ca-Masse für S-Speicherung****Na-Masse für S-Speicherung****K-Masse für S-Speicherung**

Fig. 2